

УДК 541.13:541.124:542.943.5

ОЗОНИРОВАНИЕ КАК МЕТОД МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Емельянова Г.И.¹, Горленко Л.Е.¹, Лунин В.В.¹, А. Янковска А.², Рожкова Н.Н.³

¹ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва,

² Вроцлавский Политехнический университет, Польша,

³ Институт геологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск

Озон является одним из наиболее эффективных низкотемпературных окислителей, позволяющих существенно модифицировать структурные, адсорбционные и каталитические свойства углеродных материалов (УМ) [1-5]. При взаимодействии с озоном значительно изменяются величины удельной поверхности, возрастает общая пористость, меняется распределение пор по размерам, происходит некоторое упорядочивание структуры аморфного углерода. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что наблюдаемые качественные изменения пористой структуры УМ в значительной степени определяются морфологией исходного углерода, тогда как концентрация озона и время озонирования влияют на их количественное соотношение.

В настоящей работе изучено влияние озона на адсорбционные свойства бурого угля (Польша), и кокса, полученного на его основе (800°C, атмосфера Ar), а также на свойства карельского шунгита Ш-1Ш (98%С).

Пористую структуру УМ изучали по адсорбции бензола, паров воды и углекислого газа в вакуумной гравиметрической установке с использованием весов Мак-Бена при $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Образцы предварительно вакуумировали при 250°C в течение 2 часов. Пористость образцов определяли по методикам, описанным в работах [6,7]. Распределение мезопор по размерам находили по изотерме десорбции бензола в допущении, что поры имеют цилиндрическую форму. Объем микропор рассчитывали по разности объемов мезопор и предельного объема по Гурвичу. Объем субмикропор (ультрамикропоры) определяли как разность между объемом пор по адсорбции CO_2 и объемом микропор по бензолу. Объем микропор по CO_2 рассчитывали по уравнению Дубинина-Радушкевича в допущении, что эти поры доступны лишь для молекул CO_2 , но не доступны для молекул бензола.

На Рис. 1 - 3 приведены изотермы адсорбции водяного пара, CO_2 и бензола на высокоуглеродистом шунгите Ш-1Ш. Изотерма адсорбции паров воды на исходном шунгите несколько вогнута в сторону оси абсцисс, что характерно для слабополярных

поверхностей, содержащих микро- и мезопоры. После озонирования величина адсорбции H_2O уже при низких давлениях резко увеличивается, растет количество микропор на поверхности. Константа $C_{БЭТ}$ увеличивается от 8,1 для исходных образцов до 38,0 для озонированных. Количество адсорбированного бензола после озонирования образца увеличивается более чем в два раза (Рис.3). Поскольку для бензола характерен специфический тип адсорбции с участием π -связей, то очевидно, что число таких связей при озонировании возрастает. Этот результат подтверждают и данные ИК-спектроскопии, согласно которым наблюдается увеличение количества сопряженных $C=C$ и $C=O$ связей на поверхности шунгитового углерода после озонирования.

Количество микропор, рассчитанное по адсорбции воды, после озонирования в 3—4 раза превышает исходную величину, по адсорбции CO_2 (Рис.2) - в 6 раз. Последний результат указывает на то, что наряду с ростом полярных свойств поверхности имеет место хемосорбция CO_2 .

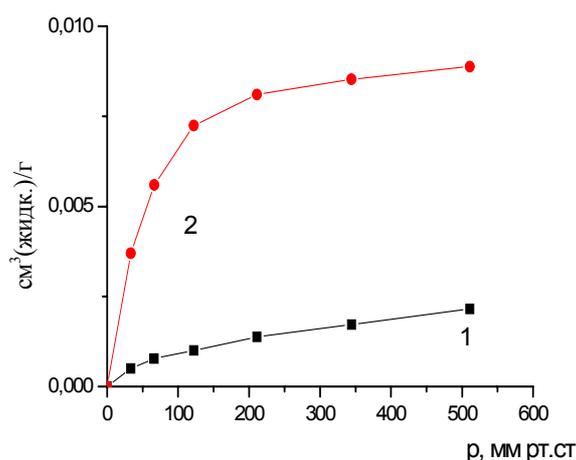
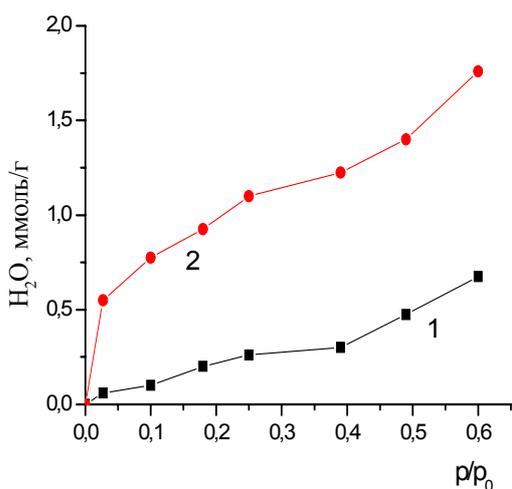


Рис.1. Изотермы адсорбции водяного пара на исходном (1) и озонированном (2) Ш-1Ш

Рис.2. Изотермы адсорбции CO_2 на исходном (1) и озонированном (2) Ш-1Ш

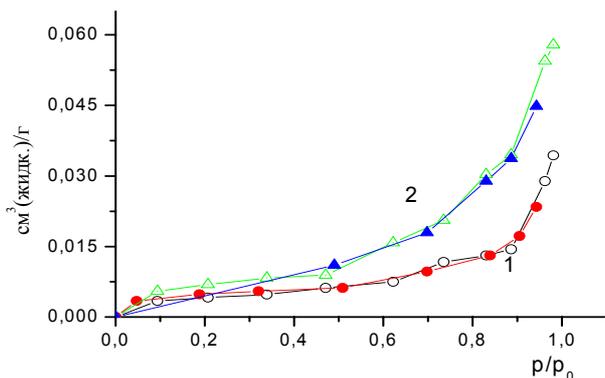


Рис.3. Изотермы адсорбции и десорбции C_6H_6 на исходном (1) и озонированном (2) Ш-1Ш

На Рис.4 приведена гистограмма распределения пор по размерам (C_6H_6) для Ш-1Ш до и после озонирования. Для исходного шунгита характерна, в основном, мезопористая структура с преобладанием пор с размером 10-50 нм. После озонирования, наряду с ростом общего количества мезопор, наблюдается значительный рост микропор с преобладанием пор с диаметром ниже 0,4 нм, так называемых ультрамикропор. Суммарный объем микро- и мезопор увеличивается более чем в два раза (от 0,03 до 0,07 $см^3/г$).

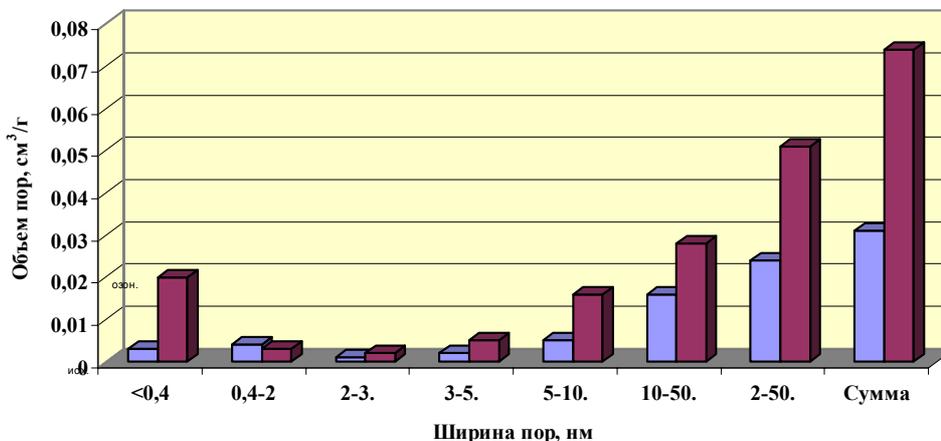


Рис.4. Распределение пор по размерам для Ш-1Ш (C_6H_6) до и после озонирования

Озонирование бурого угля и кокса (Рис.5 и 6) также приводит к увеличению общего объема пор), причем этот рост более значителен для угля (от 0,09 до 0,15 $см^3/г$), чем для кокса (от 0,22 до 0,26 $см^3/г$). В отличие от шунгита, рост суммарного объема пор в буром угле происходит в основном за счет увеличения микропористости и мезопор с диаметром 3-5 нм. Озонирование кокса благоприятствует развитию мезопористой

структуры (объем мезопор после озонирования увеличился в 5 раз), вдвое увеличилось количество микропор, в то же время объем ультрамикропор уменьшился.

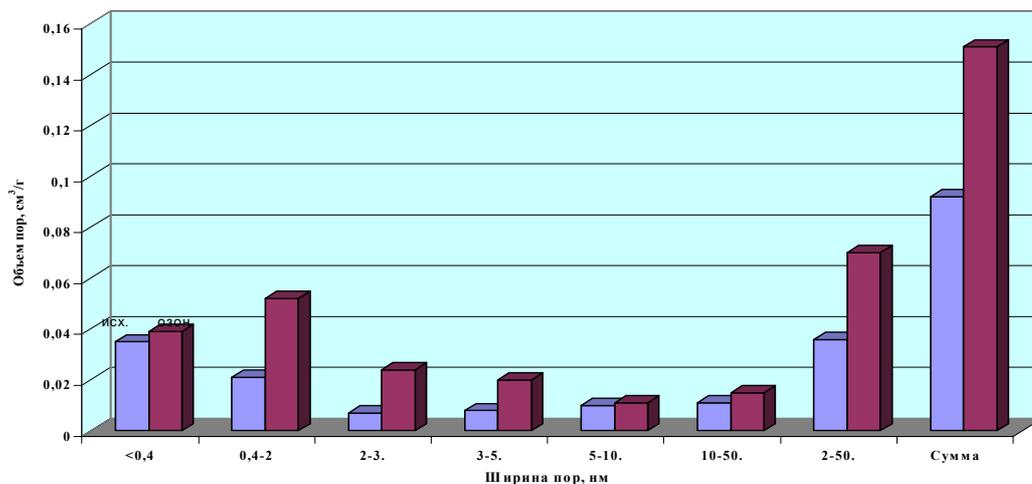


Рис.5. Распределение пор по размерам для бурого угля до и после озонирования.

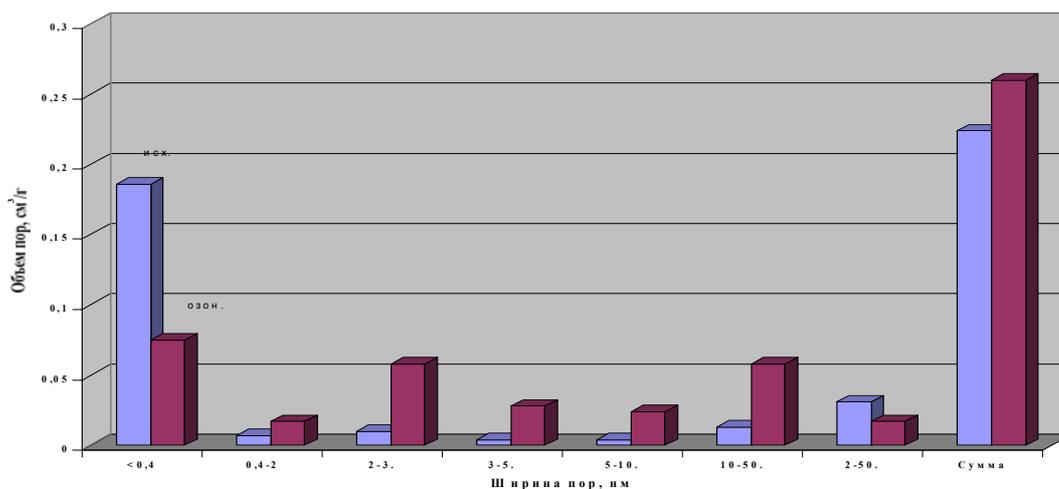


Рис.6. Распределение пор по размерам для кокса (800⁰С) до и после озонирования.

Таким образом, в зависимости от общей пористости исходного УМ при озонировании наблюдается либо значительное увеличение общего объема пор (низкопористый УМ – шунгит), либо, при небольшом росте общего объема, происходит перераспределение пор по размерам (высокопористый УМ - кокс). Среднее положение занимает бурый уголь.

Развитие пористой структуры УМ в процессе озонирования сопровождается значительным ростом площади удельной поверхности, рассчитанной из данных по адсорбции бензола (Табл.1). Для сравнения в таблице приведены результаты расчета площади поверхности по методу БЭТ (бензол) и уравнению Дубинина - Радушкевича

(CO₂). Поверхность угля после озонирования за счет роста количества микро- и мезопор возрастает по CO₂ в два раза, по бензолу (расчет по БЭТ) - в шесть раз. Этот результат указывает не только на усиление специфического характера взаимодействия бензола с поверхностью углерода за счет роста полярности, но и на развитие в процессе озонирования щелевидных пор, доступных для «тонких» молекул бензола [8]. В результате озонирования имеет место некоторое снижение площади поверхности кокса, вследствие значительного уменьшения количества ультрамикропор (по бензолу и CO₂).

Таблица 1.

Удельные поверхности УМ до и после озонирования.

Обра зец	S _{субм икро} , м ² /Г, <0,4	S _{микро} , м ² /Г, 0,4-2	S _{мезо} , м ² /Г					S _{суб + микро + мезо} , м ² /Г	S, м ² /Г	
			Ширина пор, нм						БЭТ	ДР
			2-3	3-5	5-10	10-50	2-50			
Бурый уголь, исх.	92	58	5,7	4,2	2,8	1,1	13,8	164	28	147
Бурый уголь, озон.	102	145	40	20	3	2	65	312	170	240
Кокс, 800 ⁰ С исх.	489	19	8,4	2,1	1,1	1,1	12,7	521	14	507
Кокс, 800 ⁰ С, озон.	197	47	94,8	29,6	13,7	13	151,1	395	306	241
Ш- 1Ш исх.	8	11	1,4	2,0	1,8	1,7	6,9	25,9	11	13
Ш- 1Ш озон.	53	8	3,4	3,7	5,8	2,9	15,8	76,8	14	60

Площадь поверхности шунгитов после озонирования возросла в 3 раза, по данным адсорбции бензола и CO₂. Сравнивая результаты, рассчитанные разными методами (см. также Табл.2), следует отметить близость полученных величин для шунгита Ш-1Ш, что указывает на высокую степень однородности пористой структуры этого УМ.

Таблица 2.

Удельные поверхности УМ, измеренные по низкотемпературной адсорбции азота.

Образец	S, м ² /г		Условия озонирования
	исх.	озон.	
Ш-1Ш	14,9	19,6	20 ⁰ , 2 ч.
Бурый уголь	2,2	5,7	20 ⁰ , 2 ч.
Кокс (800 ⁰ С)	13,8	9,3	20 ⁰ , 2 ч.

Выводы.

1. Применение озона в качестве экологически чистого окислителя позволяет уже при низких температурах направленно влиять на физико-химические свойства УМ.
2. Озонирование УМ озоном, включая озонирование природных ископаемых – шунгитов и бурых углей, приводит к увеличению удельной поверхности, микро- и мезопористости адсорбента.
3. Полученные результаты позволяют заключить, что применение озона для модифицирования адсорбционных свойств УМ является перспективным методом создания углеродных адсорбентов с прогнозируемыми свойствами.

Литература.

1. Л.Ф. Атякшева, Л.Е. Горленко, Т.С. Лазарева, Г.И. Емельянова, Б.В. Страхов. Закономерности изменения содержания функциональных групп на поверхности углеродного волокна при взаимодействии с озоном // Вестн. Моск. ун-та, Серия 2, Химия. 1987. Т.28. №2. С.122-126.
2. L.E Gorlenko, G.I Emelianova V.V. Lunin., S. Ivaskov, E Broniek, A. Jankowska. Effect of ozonation on the structure and adsorption properties of brown coals /3 International Conference «New Carbon and Compozite materials 2004», Poland, Ustron-Zawodzie, 9-12 May, 2004, P.11.
3. Г.И. Емельянова, Л.Е. Горленко, Н.А. Тихонов, Н.Н. Рожкова, В.С. Рожкова, В.В. Лунин. Окислительное модифицирование шунгитов // Ж. физ. химии. 2004. Т.78. №7. С.1232-1239.

4.Л.Е. Горленко, Г.И. Емельянова, Н.А. Тихонов, А.В. Фионов, Н.Н. Рожкова, В.В. Лунин.

Влияние низкотемпературного газофазного окисления шунгитов на их структуру и каталитическую активность //Ж. физ. химии. 2005. Т.79. №7. С.1-6.

8.С. Грег, К. Синг. Адсорбция. Удельная поверхность М.: Мир. с.310.